BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DER
AETHYLENÄTHER DER NITROPHENOLE
UND
DER OXYBENZOËSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT ROSTOCK
VORGELEGT
VON

EDMUND WAGNER
AUS LEIPZIG.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1883.

Aus den von A. Weddige über die Aethylenäther der Nitrophenole angestellten Untersuchungen[1]) ergiebt sich, dass durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die Natriumsalze der Mononitrophenole, je nach der Menge des angewendeten Salzes, zwei verschiedene Körper entstehen; einmal die bereits ausführlich beschriebenen bromhaltigen Verbindungen, Abkömmlinge des Glycolbromhydrins, von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases}$, sodann die ätherartigen Verbindungen: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$. Ich habe es nun unternommen, die nur flüchtig beschriebenen und Aethylendinitrophenyläther genannten Verbindungen der zweiten Art eingehender zu studiren, mit besonderer Berücksichtigung der aus diesen Nitroverbindungen entstehenden Basen, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$, da es nicht ausgeschlossen war, dass die letzteren interessante condensirte Produkte liefern konnten.

Im Laufe der Untersuchung hat sich nun ergeben, dass die von mir studirten Körper keine sog. Anhydroprodukte zu bilden vermögen; dagegen ist eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt worden, deren Beschreibung den Inhalt der vorliegenden Abhandlung bildet. Hierher gehören die bereits angedeuteten, mit stark basischen Eigenschaften begabten Aethylendiamidophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$; ferner eine, ebenfalls in den Bereich meiner Untersuchung gezogene Reihe isomerer Aether, von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$[2]), welche aus den Bromäthylen-

[1]) Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] **21**, 127 u. [2] **24**, 246 u. 254.

[2]) Weddige, das. [2] **24**, 256.

nitrophenyläthern, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, und den Kaliumsalzen des Salicylsäureäthers und Paraoxybenzoësäureäthers nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

I. Aethylendiamidophenyläther und Salze derselben.

a) Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$.

Als Ausgangspunkt zu den folgenden Versuchen haben mir, wie bereits erwähnt, die Aethylendinitrophenyläther gedient, welche durch Erhitzen von 2 Mol. Nitrophenolnatrium und 1 Mol. Aethylenbromid im geschlossenen Rohre auf 140° gewonnen werden. Als Nebenprodukt tritt in geringer Menge leicht löslicher Bromäthylennitrophenyläther auf. Dieselben Körper entstehen auch beim Kochen gleicher Moleküle genannter Reagentien in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Sie bleiben nach beendeter Reaction, als in Alkohol schwer lösliche Substanzen, beim Filtriren des Produkts, neben dem ausgeschiedenen Bromnatrium krystallinisch zurück.[1])

Die in Alkohol unlösliche Masse wird fein zerrieben und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis alles Bromnatrium entfernt ist, und dann durch Auskochen der zurückbleibenden Substanz mit 90 % Alkohol noch geringe Mengen anhängenden Bromäthers weggenommen. Nach dem Trocknen zwischen Papier bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die fast rein ist und direct durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwandelt werden kann. — Von den Aethylendinitrophenyläthern entsteht die Metaverbindung am schnellsten, während die Orthoverbindung die längste Zeit zu ihrer Bildung beansprucht. Die von mir untersuchten Aethylendinitrophenyläther sind schwer löslich in Benzol,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 246.

fast unlöslich in kaltem Alkohol, und bilden kleine, gelblichweisse dicke Prismen.

Der Aethylendiorthonitrophenyläther schmilzt bei 163°.
Der Aethylendimetanitrophenyläther „ „ 139°.
Der Aethylendiparanitrophenyläther „ „ 143°.

Aethylendiorthoamidophenyläther,

$$C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Der gereinigte, fein gepulverte Aethylendiorthonitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, wird in einem geräumigen Kolben mit etwa der doppelten Menge Zinn und so viel concentrirter Salzsäure gemengt, dass ein Brei entsteht. In der Kälte ist nur eine schwache Einwirkung bemerkbar, beim Erwärmen über freiem Feuer beginnt eine lebhafte, sehr bald wieder schwächer werdende Reaction, die dann durch vorsichtiges Erhitzen und fortwährendes Umschütteln zu unterstützen ist. 50 Grm. Nitroverbindung waren gewöhnlich in 40—60 Minuten völlig gelöst. Das gebildete Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten in grossen, harnstoffähnlichen, farblosen Krystallen aus. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in heissem, etwas salzsäurehaltigem Wasser auf. Von dieser Lösung wird der grösste Theil der Salzsäure über freiem Feuer abgeraucht, darauf mit warmem Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Schwefelzinn muss sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen werden, da es hartnäckig einen Theil der salzsauren Base zurückhält. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte, farblose, saure Flüssigkeit enthält den salzsauren Aethylendiorthoamidophenyläther gelöst und ist sehr rasch zu concentriren, da sonst beträchtlich viel von dem Produkt durch Oxydation verloren geht. Aus der eingeengten, stets dunkel gefärbten, stark sauren Lösung krystallisiren beim Erkalten lange, graue, büschelförmig gruppirte platte Nadeln des salzsauren Salzes aus. Die Flüssigkeit wird zur Neutralisation freier Salzsäure

noch warm mit concentrirter Natronlauge versetzt, und darauf die Base durch kohlensaures Natron gefällt. Der flockige, farblose Niederschlag färbt sich schnell fleischfarben oder bräunlich; er wird nach dem Erkalten auf einem Saugfilter gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Zwischen einer dicken Lage Fliesspapier oder auf Gypsplatten kann derselbe leicht getrocknet werden. Aus dem trocknen, pulverigen, lockeren Rohprodukte erhält man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol die Base leicht rein. In der dunkelbraunen Mutterlauge befindet sich nur noch wenig Base gelöst.

Der Aethylendiorthoamidophenyläther krystallisirt aus heissem Alkohol und aus heissem Wasser in weissen, in der Regel etwas röthlich oder bräunlich gefärbten, rhombischen Täfelchen oder Blättchen, von lebhaftem Glasglanz, welche sich fettig anfühlen und bei 128° schmelzen. Die Base ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol; sie ist zweisäurig und löst sich leicht in Säuren unter Bildung gut krystallisirender Salze. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit blauschwarzer Farbe auf, welche beim Erwärmen in schmutzig-violett übergeht. Eisenchlorid bewirkt eine sepiabraune Färbung, während dichromsaures Kali und einige Tropfen conc. Salzsäure eine tief braunrothe Farbe hervorrufen. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers gab folgende Zahlen:

0,2825 Grm. Subst. gaben 0,710 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	68,53
H_{16}	16	6,55	6,62
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Salzsaurer Aethylendiorthoamidophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4NH_2.HCl\end{cases}+2H_2O.$$

Derselbe wird rein gewonnen durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt

er daraus in silbergrauen glänzenden, büschelförmig vereinigten, flachen Nadeln, die, wenn sie nicht schnell von der Mutterlauge befreit, durch den Sauerstoff der Luft dunkel und unansehnlich werden. Ueber Kalk verlor das zwischen Papier getrocknete Salz nichts an Gewicht. In der wässerigen Lösung dieses Salzes brachte Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag glänzender Krystallflitter hervor, der bald schmutzig wurde und durch siedendes Wasser eine krapprothe Farbe und flockige Beschaffenheit annahm.

0,6425 Grm. salzsaures Salz verloren bei 80° - 100° = 0,0653 Grm. an Gewicht, entsprechend 10,16 % H_2O. Zur Chlorbestimmung wurde das wasserhaltige salzsaure Salz durch Kochen mit Ammoniak zerlegt, die Flüssigkeit von der Base abfiltrirt und aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlor als AgCl gefällt.

0,3852 Grm. Salz gaben auf diese Weise 0,3123 Grm. AgCl = 20,06 % Cl.

	Berechnet	Gefunden.
für $C_2H_4(OC_6H_4NH_2.HCl)_2+2H_2O$.		
$2H_2O$	10,10	10,16
Cl_2	20,11	20,06

Zwischen 110° und 150° sublimirt etwas der Verbindung unter Ausgabe von Salzsäure in farblosen, wolligen Nädelchen, der grösste Theil der Substanz wird dabei total zerstört. Die übrigen Salze des Aethylendiorthoamidophenyläthers werden sämmtlich durch Auflösen der Base in den betreffenden erwärmten Säuren gewonnen; aus den dunkel gefärbten Lösungen krystallisiren die Salze beim Erkalten aus.

Das essigsaure Salz ist so leicht löslich in Wasser, dass es aus der höchst concentrirten Lösung erst nach dem Ueberschichten mit absolutem Alkohol in braunen, dicken Täfelchen erhalten werden kann. Das salpetersaure Salz krystallisirt in farblosen, breiten, glänzenden Blättern, die nach kurzer Zeit tief dunkelgrau werden. In kaltem Wasser ist es schwerer löslich, als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das schwefelsaure Salz, von allen Salzen am schwersten in Wasser löslich, scheidet sich aus der noch heissen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die ebenfalls rasch nachdunkeln. Das oxalsaure Salz bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, von schwachem Atlasglanz,

die sich schnell röthen, an der Luft zerfallen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther,
$C_{14}H_{14}O_2N_2(C_2H_3O)_2$.

Die Einwirkung wasserfreier Essigsäure auf den Aethylendiorthoamidophenyläther wurde untersucht, da die voraussichtlich entstehende Monoacetylverbindung:

$$C_{14}H_{15}O_2N_2(C_2H_3O)$$

möglicherweise durch trockene Destillation unter Wasserabspaltung in die Verbindung $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH\\OC_6H_4N\end{matrix}\right\}C_2H_3$ übergehen konnte. — Zur Darstellung der Monoacetylverbindung erhitzte ich daher gleiche Moleküle Aethylendiorthoamidophenyläther und Eisessig mehrere Stunden im Oelbade auf 170°; der grösste Theil der Orthobase hatte sich der Einwirkung der Essigsäure entzogen und konnte durch kochenden Alkohol entfernt werden; es blieb eine geringe Menge einer harten grauen Substanz, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war und nur etwas von heissem Cumol gelöst wurde. Aus diesem scheidet sich die Substanz in grauen verfilzten, mikroskopischen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt. Derselbe Körper entsteht in reichlicher Menge, ohne Nebenprodukte, durch Erhitzen gleicher Theile der Orthobase mit Eisessig bei 160° innerhalb weniger Stunden. Durch siedenden Alkohol wird aus dem Rohprodukt unveränderte Base und der grösste Theil des überschüssigen Eisessigs weggenommen, und die letzten Spuren der Essigsäure durch Waschen mit verdünnter Sodalösung entfernt. Von heissem Anilin wird die gereinigte Substanz leicht gelöst und beim Erkalten wieder in den oben erwähnten, zarten, bei 226° schmelzenden Nädelchen abgeschieden. Die durch die Analyse gewonnenen Zahlen stimmen nicht auf die Mono-, sondern auf die Diacetylverbindung des Aethylendiorthoamidophenyläthers:

I. 0,2265 Grm. Subst. (aus Cumol) gaben 0,5487 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

II. 0,2347 Grm. Subst. (aus Anilin) gaben 0,5685 Grm. CO_2 und 0,136 Grm. H_2O.

	Berechnet für Mono-		Diacetylverbindungen.		Gefunden.	
C_{16}	192	67,13	C_{18}	216	65,86	66,06	66,04
H_{18}	18	6,29	H_{20}	20	6,09	6,31	6,43
N_2	28	9,79	N_2	28	8,53	—	—
O_3	48	16,79	O_4	64	19,52	—	—
	286	100,00		328	100,00		

Da unter den eben beschriebenen Verhältnissen stets nur der Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther erhalten werden konnte, so wurde versucht, die Monoacetylverbindung aus der Base und Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Der Process musste dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH(C_2H_3O)\\OC_6H_4NH_2\end{cases} + CH_3COOH.$$

1 Mol. Essigsäureanhydrid wurde daher zu 1 Mol. fein zerriebener Orthobase tropfenweise unter fortwährendem Verreiben der Substanzen hinzugefügt. Jeder Tropfen bewirkte ein Zischen und eine lebhafte Erwärmung, wobei der stechende Geruch des Eisessigs auftrat. Nach beendigter Reaction erwärmte ich die Masse unter beständigem Rühren bis zur beginnenden Erweichung. Aus der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden, graubraunen harten Masse zog siedender Alkohol viel unveränderte Base aus, das ungelöst Zurückbleibende hatte den Schmelzpunkt 226° und sonst alle Eigenschaften der im Vorigen erwähnten Diacetylverbindung. Die Analyse der aus Anilin umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, die der Diacetylverbindung entsprachen:

0,2345 Grm. Subst. lieferten 0,5643 Grm. CO_2 und 0,1355 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2(C_2H_3O)_2$.		Gefunden.
C_{18}	216	65,86	65,63
H_{20}	20	6,09	6,39
N_2	28	19,52	—
O_4	64	8,53	—
	328	100,00	

Acetylchlorid wirkte kaum auf die Base ein. Die auf verschiedene Weise erhaltene Diacetylverbindung wurde der trocknen Destillation unterworfen; es ging bei hoher, über 320° liegender und sehr rasch steigender Temperatur ein dunkelgelbes Oel über, das in der Vorlage zum Theil krystallinisch erstarrte, während in der Retorte eine blasige, stark nach Ammoniak riechende Kohle zurückblieb. Das Destillat hatte einen lange anhaftenden, widerlichen, brenzlichen Geruch und schwach basische Eigenschaften. Der feste Theil des Destillates wurde vom Oel abfiltrirt, zwischen Gypsplatten und Fliesspapier abgepresst und dann mit kochendem Alkohol behandelt. In demselben löste sich fast alles bis auf eine geringe Menge bei 226° schmelzender Diacetylverbindung; aus der braunen alkoholischen Lösung krystallisirten braune, glänzende Täfelchen, von stark basischen Eigenschaften, die durch den Schmelzpunkt 128° und durch eine Analyse als die Base $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ erkannt wurden. — Das brenzlich riechende, leicht bewegliche Oel lieferte bei der Destillation Wasser, Essigsäure und von 320° an, bei fortwährendem Steigen des Quecksilberfadens ein penetrant riechendes, gelbbraunes Oel, aus welchem, da es zu hoch siedete und sich weiter zu zersetzen schien, keine reine Verbindung erhalten werden konnte.

Da die Versuche, aus der Acetylverbindung des Aethylendiorthoamidophenyläthers ein sog. Anhydroprodukt darzustellen, durchaus fehlschlugen, so wurde zur Gewinnung eines solchen die Einwirkung von Bittermandelöl auf die Base und deren salzsaures Salz untersucht. Die Versuche ergaben jedoch nur negative Resultate, weil die Base kaum von Benzaldehyd angegriffen wurde.

Aethylendiparaamidophenyläther,

$$C_{14}H_{16}N_2O_6 = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Derselbe wird erhalten durch Reduction des Aethylendiparanitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Abschei-

dung der Base aus dem chlorwasserstoffsauren Salze durch kohlensaures Natron. Die Base wird, nach dem Trocknen zwischen Papier, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen. Sie stellt ein lockeres Haufwerk farbloser, wenig glänzender, bei 168°—172° schmelzender Nädelchen dar, die sich an der Luft bald braun oder röthlich färben. Bisweilen schiesst die Substanz aus der alkoholischen Lösung in zolllangen, dünnen und stark lichtbrechenden Prismen an. Aus heissem Wasser, welches die Base etwas löst, kann sie in schneeweissen, an der Luft rasch dunkelnden, zarten Kryställchen erhalten werden. In heissem Benzol ist die Verbindung leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Chloroform und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt die geringsten Spuren dieser Base schön kirschroth, chromsaures Kali und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure erzeugen eine prächtig blauviolette Färbung, die durch mehr Salzsäure in ein tiefes Blau verwandelt wird. Dieselben Farbenreactionen bewirkt eine Lösung von rothem Blutlaugensalz in verdünnter Salzsäure. Chlorkalklösung giebt mit der Base mehr blaue und trübere Farben. In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz mit indigblauer, auch in der Wärme beständiger Farbe löslich. Braunstein und verdünnte Schwefelsäure oxydiren die Base schon in der Kälte, wobei ein deutlicher Geruch nach Chinon auftritt; beim Erwärmen erfolgt starkes Schäumen, während mit den Wasserdämpfen nur Chinon übergeht, welches sich im Hals der Retorte in schönen gelben Nadeln ansetzt. Die zurückbleibenden Produkte konnten nicht von einander getrennt werden; es waren meist braune amorphe, unbeständige Körper.

Bei der Verbrennung der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten und bei 169° – 172° schmelzenden Base gaben 0,386 Grm. derselben 0,969 Grm. CO_2 und 0,2305 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	68,43
H_{16}	16	6,55	6,61
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Salze des Aethylendiparaamidophenyläthers.

Der Aethylendiparaamidophenyläther löst sich leicht in kalten concentrirten Säuren, in verdünnten dagegen erst beim Erwärmen. Die Salze krystallisiren gut, sind an sich farblos und werden an der Luft, besonders beim Verweilen in der Mutterlauge schnell braun oder grau.

Salzsaurer Aethylendiparaamidophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4NH_2.HCl\end{cases}$$

Derselbe enthält kein Krystallwasser und krystallisirt in langen farblosen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten, dünnen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich violett und durch dichromsaures Kali und concentrirte Salzsäure schön blauviolett gefärbt, welche Färbung jedoch bald in Kirschroth übergeht. Bei 150° erfährt das Salz eine Zersetzung unter Ausgabe von Salzsäure. Dichromsaures Kali färbt das trockne Salz braunroth, einige Tropfen concentrirter Salzsäure erzeugen augenblicklich eine intensive Purpurfarbe, die nach und nach durch alle Nüancen des Roth und Violett in ein prächtiges, gesättigtes Blau verwandelt wird.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und stellt ein Aggregat röthlichbrauner, unansehnlicher Nädelchen dar. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in kurzen, schnell zerfallenden, farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser sind, an der Luft braun werden und die letzten Spuren der sauren Mutterlauge hartnäckig festhalten. Mit Oxydationsmitteln giebt es noch schönere violette Farben als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das oxalsaure Salz, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bildet farblose, warzenförmign Krystallaggregate. — Das essigsaure Salz ist so leicht löslich, dass es kaum krystallisirt erhalten werden kann. Es stellt bräunliche, zerfliessliche Nädelchen dar.

Die prachtvollen, den Salzen des Aethylendiparaamidophenyläthers eigenthümlichen Farbreactionen forderten zu

einem genaueren Studium der Natur dieser Farbenwandlungen auf. Es gelang jedoch nicht, irgend eins der gefärbten Produkte zu isoliren; die Oxydation liess sich, trotz vieler Versuche, nicht aufhalten, sie ging rasch weiter, begleitet von einer Zerstörung des Farbstoffes, bis zur massenhaften Bildung von Chinon und rother amorpher, nicht färbender Körper von wechselnder Zusammensetzung.

Aethylendimetaamidophenyläther.

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Derselbe bildet sich ebenfalls durch Reduction des sehr fein gepulverten Aethylendimetadinitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure. In der Lösung des salzsauren Salzes wird die Base durch Ammoniak abgeschieden und kann der weisse Niederschlag, nach dem Trocknen, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen werden.

0,239 Grm. Subst. gaben 0,605 Grm. CO_2 und 0,147 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	69,03
H_{16}	16	6,55	6,82
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Die Base krystallisirt in röthlichen, kurzen, rasch zerfallenden Prismen, welche bei 135° schmelzen. Sie ist etwas löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und unlöslich in kaltem Wasser. Mit conc. Schwefelsäure färbt sie sich braun, Eisenchlorid, ebenso chromsaures Kali und Salzsäure erzeugen braunschwarze Färbungen.

Der Aethylendimetaamidophenyläther ist in erwärmten Säuren leicht löslich unter Bildung beständiger, gut krystallisirender Salze.

Sein salzsaures Salz krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, leicht löslichen Nädelchen, die durch Chromsäure gebräunt werden. Das schwefelsaure Salz bildet lange, meist

etwas bräunliche Prismen, während das salpetersaure Salz farblose, schnell roth werdende, seideglänzende, schwer lösliche Blättchen darstellt. Das oxalsaure Salz besteht aus bräunlichen, harten, kugelförmigen Krystallgruppen.

Durch Behandeln des Aethylendimetaamidophenyläthers mit salpetersaurem Diazobenzol konnte ein dem Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) analog zusammengesetzter Körper, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_3(C_6H_5N_2)NH_2\end{cases}$, entstehen. Zu einer verdünnten wässerigen Lösung von reinem salpetersauren Diazobenzol wurde daher nach und nach eine etwas concentrirtere Lösung des salpetersauren Aethylendimetaamidophenyläthers gesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, dann roth, wurde trübe und nach mehreren Stunden war eine rothe, amorphe Substanz in geringer Menge abgeschieden. Nach dem Trocknen stellte dieselbe eine dunkelrothe spröde, grün metallisch glänzende Masse dar. Die rothe Mutterlauge enthielt nur etwas unveränderte Metabase und Phenol. Der amorphe rothe Körper war in siedendem Wasser bis auf eine geringe Menge braunen Harzes löslich. Die heisse granatrothe Lösung färbte die Haut dunkelgelb und ungebeizte Seide schön orangegelb, welche Färbung mit der durch Witt's Chrysoïdin erzeugten die grösste Aehnlichkeit zeigte. Aus der heissen wässerigen Lösung der färbenden Verbindung fällte kohlensaures Natron einen schmutzig gelben, flockigen Niederschlag, der von viel siedendem Wasser gelöst wurde. Aus dem noch heissen gelben Filtrat erfolgte die Ausscheidung gelblicher Krystallflittern, die nach dem Umkrystallisiren ihre gelbe Farbe behielten und bei 133°—136° schmolzen. Die so gewonnene Verbindung war eine starke Base, die daraus dargestellten Salze waren granatroth und von demselben Habitus wie die des Aethylendimetaamidophenyläthers.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_3NH_2\end{cases}$$

entsprechen:

I. 0,1785 Grm. Substanz lieferten 0,4495 Grm. CO_2 und 0,110 Grm. H_2O.

II. 0,211 Grm. Subst. gaben 21,6 Ccm. N bei 755 Mm. Bar. und $21^0 = 11{,}57\,\%$ N.

III. 0,197 Grm. Subst. gaben 20 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. und $20^0 = 11{,}49\,\%$ N.

	Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_3(C_6H_5N_2)NH_2\end{cases}$			Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$	
C_{20}	240	68,96	C_{14}	168	68,85
H_{20}	20	5,74	H_{16}	16	6,55
O_2	32	9,21	O_2	32	13,13
N_4	56	16,09	N_2	28	11,47
	348	100,00		244	100,00

Gefunden.	
I.	II.
68,68	—
6,82	—
—	—
11,57	11,49

Die Resultate dieser Analysen beweisen, dass die vermeintliche Azobase nichts weiter war, als der durch Spuren eines gelben Farbstoffes verunreinigte Aethylendimetaamidophenyläther.

II. Aethylenphenolparaoxybenzoësäure, Aethylennitrophenoloxybenzoësäuren, deren Aether und Salze.

Bringt man Bromäthylenorthonitrophenyläther oder Bromäthylenparanitrophenyläther[1]) mit den Kaliumsalzen des Salicylsäure- oder des Paraoxybenzoësäureäthers in Wechselwirkung, so können nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr$$

vier isomere Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ entstehen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

I. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\text{ (ortho)}\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (ortho)}\end{cases}$ II. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\text{ (para)}\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (ortho)}\end{cases}$

[1]) A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 246 u. 254.

III. IV.

$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\text{ (ortho)}\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (para)}\end{cases}$. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\text{ (para)}\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (para)}\end{cases}$.

Diese Verbindungen können natürlich auch als Abkömmlinge der Salicylsäure resp. Paraoxybenzoësäure aufgefasst werden: $C_6H_4\begin{cases}O(C_2H_4OC_6H_4NO_2)\\CO_2C_2H_5\end{cases}$, aus welcher Formel die Namen Aethylennitrophenolsalicylsäureäther resp. -Paraoxybenzoësäureäther abgeleitet worden sind.

Im Folgenden sind nun die sämmtlichen isomeren Aether, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$, die zugehörenden Säuren und einige Salze beschrieben; als Anhang dazu eine Säure von der Zusammensetzung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4COOH\end{cases}$, die aus Bromäthylenphenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\Br\end{cases}$, und Kaliumparaoxybenzoësäureäther entsteht.

a) Derivate der Salicylsäure.

Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther,

$C_6H_4\begin{cases}O(C_2H_4OC_6H_4NO_2)\\CO_2C_2H_5\end{cases}$ oder $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Zur Darstellung dieses Aethers wurden äquivalente Mengen von Bromäthylenorthonitrophenyläther und Kaliumsalicylsäureäther mit der nöthigen Menge absoluten Alkohols mehrere Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die gelbe, vom ausgeschiedenen Bromkalium abgegossene, stark nach Salicylsäureäther riechende, alkoholische Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch Alkohol wegging, und alsdann das Zurückbleibende durch Destillation mit Wasserdämpfen vollständig von dem theilweise regenerirten Salicylsäureäther befreit. Das so erhaltene, gelbbraune, zähe Oel nahm in der Kälte salbenartige Beschaffenheit an; es bestand vorwiegend aus schmierigen Produkten

und enthielt nur wenig von dem Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$, welcher schwierig von den klebrigen Substanzen getrennt werden konnte.

Da auf diese Weise immer nur wenig Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstand, so wurde zu dem, in absolutem Alkohol gelösten, reinen Aetzkali (Kali caustic. fus.) unter Abkühlen die berechnete Menge Salicylsäureäther hinzugefügt und das Ganze mit der äquivalenten Menge Bromäthylenorthonitrophenyläther in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 130° (höhere Temperatur ist zu vermeiden) bestand der Röhreninhalt aus einer bedeutenden Menge fester Substanz (Bromkalium und einer im Folgenden zu beschreibenden ätherartigen Verbindung) und einer klaren, braungelben Flüssigkeit, aus der sich beim Concentriren keine festen Körper absetzten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und darauf folgender Destillation mit Wasserdämpfen blieb das oben erwähnte, bräunliche, nur eine geringe Menge Aether enthaltende Oel zurück. Es ist mir nicht gelungen, daraus den Aether vollkommen rein abzuscheiden. Durch mehrfaches Behandeln des Rohproduktes mit warmen verdünntem Alkohol lässt sich der Aether zwar von dem grössten Theile der schmierigen Produkte befreien, doch haften ihm die letzten Spuren dieser, in Alkohol nicht ganz unlöslichen Substanzen äusserst hartnäckig an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol erreicht man eben so wenig seinen Zweck, da die Verunreinigungen mit in die genannten Lösungsmittel übergehen und beim Krystallisiren des Aethers wieder mit demselben abgeschieden werden.

Der möglichst gereinigte Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther ist ein lockeres Pulver gelblicher mikroskopischer Nädelchen, welches unlöslich in Wasser, das gegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig ist. Die Verbindung schmilzt ungefähr bei 100°. Kochende wässerige Natronlauge führt einen Theil des Aethers in das Natronsalz der gleich zu beschreibenden Säure über, doch wird das meiste der Substanz dabei weiter zersetzt.

Zur Ueberführung des Aethers in die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}O\,C_6H_4NO_2\\O\,C_6H_4COOH\end{cases}$ erhitzte ich direct das rohe, mit Wasserdämpfen gereinigte Oel mehrere Tage mit der sechs- bis achtfachen Menge concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130°—140°. Diese Operation musste mit ein und derselben Menge Substanz mehrere Male wiederholt werden, da der rohe, wie auch der krystallisirte Aether von der Salzsäure nur langsam und unvollständig zerlegt werden. — Zwischen 150° und 160° wird die Verbindung von der Salzsäure total zerstört. Aus dem mit Salzsäure erhitzten schwärzlichen, stark nach Bromphenol riechenden Oel wird durch kochende Sodalösung die gebildete Säure aufgenommen und durch Salzsäure als rothbrauner, flockiger Niederschlag wieder ausgefällt. Die Ausbeute an Nitrosäure ist bei diesen Versuchen stets eine sehr geringe gewesen, hauptsächlich in Folge der Bildung von Nebenprodukten, besonders eines mit der Säure isomeren Körpers, auf den ich später zurückkommen werde.

Die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure

krystallisirt aus heissem Alkohol und aus heissem Wasser in kleinen gelblichen Nädelchen, bisweilen auch in zolllangen Nadeln. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser und Aether, und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Von Eisenchlorid wird die Säure nicht gefärbt; auf dem Platinblech verbrennt sie ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die schlecht krystallisirenden Salze dieser Säure sind farblos. Durch Umkrystallisiren lässt sich die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure nicht in den zur Analyse nöthigen Zustand der Reinheit bringen, der Schmelzpunkt der öfter aus Alkohol oder aus Wasser umkrystallisirten Verbindung lag bei 142°—148°. Ich habe daher davon abgesehen, hier die nicht übereinstimmenden Resultate der Analysen dieser Substanz mitzutheilen; es wird übrigens durch die gut stimmende Analyse der aus der Nitrosäure entstehenden Amido-

säure jeder Zweifel über die Zusammensetzung der ersteren beseitigt.

Salicyloäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}O(C_6H_4OH.CO)\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Die geringe, etwa $^1/_9$ der berechneten Menge betragende Ausbeute an Nitrosäure liess vermuthen, dass noch ein zweiter Körper neben dem Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstanden sein musste, der auch bald im festen Theil des Röhreninhalts aufgefunden wurde. Nach der Entfernung des Bromkaliums durch kaltes Wasser bleibt eine weisse, krümlige Masse zurück, deren Menge etwa die Hälfte des angewandten Bromäthers beträgt. Die Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{15}H_{13}NO_6$ stimmen.

I. 0,2886 Grm. Subst. gaben 0,6315 Grm. CO_2 u. 0,1172 Grm. H_2O.
II. 0,424 „ „ „ 0,9225 „ „ „ 0,1665 „ „
III. 0,279 „ „ „ 0,606 „ „ „ 0,111 „ „
IV. 0,6575 „ „ „ 26,4 Ccm. N bei 761 Mm. Bar. u. 15° = 4,71 % N.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_{15}	180	59,40	59,66	59,34	59,23
H_{13}	13	4,28	4,51	4,36	4,41
N	14	4,62	4,71	—	—
O_6	96	31,68	—	—	—
	303	99,98			

Wie ersichtlich, hat das neben dem Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstehende Produkt dieselbe Zusammensetzung wie die Säure $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$ = $C_{15}H_{13}NO_6$, jedoch andere Eigenschaften.

Aus heissem Alkohol krystallisirt es in durchsichtigen, weingelben, unregelmässig begrenzten, bei 106° schmelzenden Blättchen von lebhaftem Glasglanz. In heissem Alkohol, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Kochende Natronlauge zersetzt sie in ein gelbes, flüssig bleibendes Oel und in Salicylsäure,

welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschieden und leicht durch ihre charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurde. Dieselbe Zerlegung in das eben erwähnte Oel und Salicylsäure findet beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren statt.

Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung geht die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_6$ leicht in Lösung; die beim Erkalten sich abscheidenden, in kohlensaurem Natron löslichen, weissen Nadeln geben sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Bromwasser und den Schmelzpunkt 156° leicht als Salicylsäure zu erkennen. Die saure, durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung wurde unter Abkühlen vorsichtig mit Natronlauge versetzt, die ausgeschiedene Base aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten desselben aus Benzol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Verbindung ist eine starke Base, bildet farblose, schnell braun werdende, schmale, bei 90° schmelzende Blättchen und hat alle die von A. Weddige angegebenen Eigenschaften des Oxyäthylenorthoamidophenyläthers $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$.[1]) Die Identität mit dieser Substanz wurde auch durch eine Analyse bestätigt:

0,193 Grm. Subst. gaben 0,442 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$.		Gefunden.
C_8	96	62,75	62,45
H_{11}	11	7,19	7,36
N	14	9,15	—
O_2	32	20,91	—
	153	100,00	

Die von einer Abspaltung von Salicylsäure begleitete Umwandlung jener bei 106° schmelzenden, neben dem Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ entstehenden Verbindung in die

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 252 u. 253.

Base $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$ und die leichte Zerlegung durch kochende wässerige Natronlauge gaben genügend Aufschluss über die Zusammensetzung jener Nitroverbindung. Dieselbe ist nach diesen Reactionen nichts anderes, als die Salicylsäureverbindung des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OH\end{cases}$, und kommt ihr demnach die Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\CO_2C_6H_4OH\end{cases}$ oder $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(CO.C_6H_4OH)\end{cases}$ zu. Die Bildung des eben gedachten Aethers wird erklärt durch das Verhalten des Kaliumsalicylsäureäthers gegen Wasser. Dieses wenig beständige Salz zersetzt sich mit heissem Wasser in Alkohol und salicylsaures Kali. Da nun bei meinen Versuchen das Wasser nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, so hat jedenfalls zwischen dem als secundäres Produkt auftretenden $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2K\end{cases}$ und dem $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases}$ eine Umsetzung unter Entstehung jenes Aethers: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ und Bromkalium stattgefunden.

Zu erwähnen ist noch, dass die alkoholische Lösung des Kaliumsalicylsäureäthers schon beim Aufbewahren in ziemlich gut verschlossenen Gefässen sehr bald nur noch salicylsaures Kali enthielt, welches oft in schönen Krystallen ausgeschieden war. — Das Kaliumsalz des Paraoxybenzoësäureäthers zeigt bei Weitem nicht jene Unbeständigkeit.

Um über die Zusammensetzung der Verbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ ausser allem Zweifel zu sein, wurde noch die Acetylverbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OCOC_6H_4O(C_2H_3O)\end{cases}$ dargestellt. Gleiche Moleküle von $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ und Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf $130^0 - 140^0$ erhitzt. Der Röhreninhalt, eine dicke gelbliche Flüssigkeit, wurde nach dem Verdampfen der Essigsäure durch Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren

gebracht. Die Analyse des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Produktes gab Zahlen, welche der Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O.COC_6H_4O\,(C_2H_3O)\end{cases}$ entsprechen:

I. 0,1995 Grm. Subst. gaben 0,434 Grm. CO_2 u. 0,082 Grm. H_2O.

II. 0,489 Grm. Subst. gaben 18,1 Ccm. N bei 758 Mm. Bar. und $20^0 = 4{,}21\,\%$ N.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	59,13	59,32
H_{15}	15	4,34	4,56
N	14	4,05	4,22
O_7	112	32,48	—
	345	100,00	

Diese Acetylverbindung bildet undeutlich begrenzte, gelblich weisse Kryställchen, die constant bei 80° schmelzen und durch kochende Natronlauge zersetzt werden.

Aethylenorthoamidophenolorthooxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die Säure: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$ geht beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure leicht in Lösung. Die Lösung des Zinndoppelsalzes wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die salzsaure Amidosäure in feinen grauen, leicht löslichen Nädelchen aus. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht durch Oxydation unter Bildung brauner amorpher Körper viel von der sehr zersetzlichen Amidoverbindung verloren. Durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron zu der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung wird die freie Amidosäure in farblosen, schnell roth werdenden Flocken ausgeschieden, welche durch den geringsten Ueberschuss des Alkalis wieder in Lösung gehen. Die gefällte basische Verbindung wird durch Schütteln mit Aether der wässerigen Flüssigkeit entzogen und nach dem

Verdunsten des Aethers aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Amidosäure bildet dicke farblose, schnell dunkelnde, seidenglänzende Prismen, vom Schmelzp. 110°. Es stand mir nur eine sehr kleine Quantität dieser Substanz zur Verfügung, da einmal von der salzsauren Verbindung viel durch Oxydation zerstört wird und dann die Nitrosäure ein in grösserer Menge schwierig zu beschaffender Körper ist.

Salzsaure Aethylenorthoamidophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4CO_2H\end{cases}$.

Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, enthält kein Krystallwasser und krystallisirt nur aus der stark sauren Lösung in sehr kleinen farblosen, an der Luft grau werdenden, seidenglänzenden, bei 177° schmelzenden Nädelchen. In der wässerigen Lösung fällt Eisenchlorid einen krapprothen, in Wasser völlig unlöslichen Niederschlag, der von heissem Alkohol mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird. Die Analyse der aus Salzsäure umkrystallisirten und über Kalk getrockneten salzsauren Amidosäure lieferte Zahlen, welche der obigen Formel entsprechen:

I. 0,1785 Grm. Subst. gaben 0,379 Grm. CO_2 u. 0,0887 Grm. H_2O.
II. 0,380 „ „ „ 0,8065 „ „ „ 0,1805 „ „
III. 0,2075 „ „ „ 0,1005 „ AgCl = 11,64 % Cl.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{15}	180	58,15	57,90	57,88
H_{16}	16	5,16	5,50	5,27
N	14	4,52	—	—
O_4	64	20,70	—	—
Cl	35,5	11,47	11,64	—
	309,5	100,00		

Diese Analyse der Amidosäure dient gleichzeitig als Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung der Nitrosäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$, die durch die Analyse nur ungenügend festgestellt werden konnte.

Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure-äther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Derselbe wird gewonnen durch Kochen von Bromäthylenparanitrophenyläther[1]) mit Kaliumsalicylsäureäther in alkoholischer Lösung. Nach den bei der isomeren Orthoverbindung gemachten Erfahrungen war vorauszusehen, dass die Ausbeute an Aether jedenfalls stark beeinträchtigt werde durch Bildung eines der Nitrosäure isomeren Produktes. Aus der vom Bromkalium heiss abgegossenen gelben, alkoholischen Lösung erfolgte sehr rasch die Ausscheidung farbloser, feiner Kryställchen; die davon abfiltrirte Mutterlauge gab bei der Concentration gelbliche, dicke Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen reine, büschelförmig vereinigte, lange, fahlgelbe, dicke Nadeln darstellen, die bei 81° schmelzen. Die zuerst ausgeschiedene, vorwiegend gebildete schwer lösliche Substanz schmilzt bei 131°.

Die Analyse der bei 81° schmelzenden Verbindung lieferte Zahlen, welche der oben gegebenen Formel des Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäthers entsprechen:

0,2284 Grm. Subst., Schmelzp. 81°, lieferten 0,5152 Grm. CO_2 und 0,1112 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,51
H_{17}	17	5,13	5,40
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Durch Erhitzen dieses Aethers mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhält man die

Aethylenparanitrophenolorthooxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die rohe Säure wird durch Lösen in kohlensaurem Natron, Fällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren des Nie-

[1]) A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 254.

derschlages aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen. Sie bildet lange farblose, glänzende, bei 132° schmelzende Nadeln. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in heissem Wasser und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Die Salze sind farblos und krystallisiren schlecht. Das Natronsalz bildet voluminöse Nädelchen.

Salicyloäthylenparanitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}.$$

Der neben dem bei 81° schmelzenden Aether entstehende, schwer lösliche Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein lockeres Pulver farbloser, bei 131° schmelzender Nädelchen dar. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Werthe:

I. 0,2247 Grm. Subst. gaben 0,4897 Grm. CO_2 u. 0,093 Grm. H_2O.
II. 0,3375 „ „ „ 14,6 Ccm. N bei 748 Mm. Bar. u. 21° = 4,84 % N.

Diese Resultate entsprechen der oben gegebenen Formel.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,45
H_{13}	13	4,28	4,59
N	14	4,62	4,84
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Diese Verbindung ist mit der Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure isomer. Durch kochende Sodalösung wird sie nicht verändert, kochende Natronlauge zersetzt die Substanz in ein gelbes Oel und viel Salicylsäure. Ich hielt es für überflüssig, diesen Körper noch weiter zu untersuchen, da kaum ein Zweifel über seine Zusammensetzung obwalten kann. Er ist nichts anderes als die Salicylsäureverbindung des Oxyäthylenparanitrophenyläthers und wird demnach seine Zusammensetzung durch die Formel: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ wiedergegeben.

b) Derivate der Paraoxybenzoësäure.

Die Umsetzungen zwischen dem Kaliumparaoxybenzoësäureäther und den Bromäthylennitrophenyläthern verlaufen glatt und ohne Bildung isomerer Nebenprodukte, da das Kaliumsalz des Paraoxybenzoësäureäthers die bereits erwähnte Unbeständigkeit der isomeren Salicylsäureverbindung nicht besitzt.

Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$,

wird erhalten durch längeres Erhitzen des Kaliumparaoxybenzoësäureäthers und des Bromäthylenorthonitrophenyläthers zu gleichen Molekülen in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Aus der heiss vom gebildeten Bromkalium getrennten, gelben Flüssigkeit scheidet sich der Aether in dicken Blättchen reichlich ab. In der Mutterlauge konnten keine anderen Verbindungen aufgefunden werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war die Substanz leicht rein zu erhalten; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 103°.

0,324 Grm. Subst. gaben 0,7305 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,48
H_{17}	17	5,13	5,24
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Der Aether krystallisirt in weingelben glänzenden Blättern, die leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 140° entsteht nur Orthonitroanilin vom Schmelzpunkt 71° und kein Amid. Alkoholisches Ammoniak war ohne Wirkung auf den Aether.

Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäure,

$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$,

entsteht durch Erhitzen des zugehörenden Aethers mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 140°. Die

Zersetzung des Aethers ist eine vollständige. Die Reinigung der rohen Säure geschieht wie bei den bereits beschriebenen isomeren Säuren angegeben; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man das Produkt rein.

0,206 Grm. Subst. gaben 0,447 Grm. CO_2 und 0,083 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,12
H_{13}	13	4,28	4,47
N	14	4,62	—
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Die Säure bildet weisse, verfilzte, lebhaft glänzende Nadeln, die bei 205°—207° schmelzen. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Die Salze sind farblos und krystallisiren sehr schwierig; das Natronsalz stellt weissgelbe, atlasglänzende, bitter schmeckende Blättchen dar. Zinn und Salzsäure führen die Säure schwierig und nur bei anhaltendem Sieden in die Amidoverbindung über.

Aethylenorthoamidophenol-Paraoxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die Reduction der Aethylenorthonitrophenolparaoxybenzoësäure erfolgt in wenigen Minuten durch eine siedende Lösung von Zinnchlorür in conc. Salzsäure. Das gebildete, schwer lösliche Zinndoppelsalz stellt lange farblose Nadeln dar, durch Schwefelwasserstoff wird dasselbe zerlegt, und die zinnfreie Lösung rasch concentrirt. Die äusserst zersetzliche salzsaure Amidosäure krystallisirt in feinen grauen Nadeln; durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird aus der concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung die Amidosäure in röthlichen Flocken gefällt, die in Aether unlöslich sind. Beim Sammeln derselben auf einem Filter wird ein grosser Theil durch Oxydation zerstört, weshalb nur geringe Mengen der reinen Substanz gewonnen werden konnten. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in breiten, atlasglänzenden, bei 185°

schmelzenden Nadeln, welche im trocknen Zustande an der Luft nur wenig gebräunt werden.

0,250 Grm. Subst. gaben 0,604 Grm. CO_2 und 0,132 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	65,93	65,88
H_{15}	15	5,50	5,83
N	14	5,12	—
O_4	64	23,45	—
	273	100,00	

Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure-äther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Derselbe entsteht durch Erhitzen äquivalenter Mengen des Kaliumparaoxybenzoësäureäthers und Bromäthylenparanitrophenyläthers in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler. Die alkoholische Flüssigkeit reagirte vor dem Erhitzen stark alkalisch. — Die Umsetzung erfolgt rasch und fast quantitativ nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

Nach beendeter Einwirkung wird noch heiss mit warmem Alkohol verdünnt, vom Bromkalium abgegossen und zur Krystallisation hingestellt. Nach wenigen Minuten verwandelt sich plötzlich die gelbe Flüssigkeit in einen Brei zarter Kryställchen des schwer löslichen Aethers, welcher von der gelben, stark nach Cumarin riechenden Mutterlauge durch Pressen befreit werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Auspressen zwischen Filtrirpapier gewinnt man den Aether als lockeres geruchloses Krystallpulver. Aus der ersten Mutterlauge scheidet sich ein geringer Theil gelber, glasglänzender Krystalle aus, die einen starken Geruch nach Cumarin besitzen und jedenfalls nichts als Oxyäthylenparanitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, sind, entstanden durch eine secundäre Zersetzung des Bromäthers in der stark alkalischen, alkoholischen Flüssigkeit.

Die Analyse des reinen Aethylenparanitrophenolparaoxybenzoësäureäthers lieferte Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ berechneten übereinstimmen.

0,2458 Grm. Subst. gaben 0,5527 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,34
H_{17}	17	5,13	5,41
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Der reine, bei 131° schmelzende Aether bildet eine weisse voluminöse Masse mikroskopischer Nädelchen, ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser.

Wässeriges, ebenso alkoholisches Ammoniak wirken in der Kälte nicht auf ihn ein. Alkoholisches Ammoniak bildet mit dem Aether beim Erhitzen in geschlossenen Röhren nur Spuren von Paranitranilin, während concentrirtes wässeriges Ammoniak unter Druck den Aether bei 130° denselben zum grössten Theil in Paranitranilin verwandelt. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 146°, die Analyse gab 52,63 % C (52,15 % ber.) und 4,65 % H (4,34 % ber.). Ein Amid

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CONH_2\end{cases}$$

war nicht gebildet worden.

Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure.

Dieselbe wird durch Erhitzen des oben beschriebenen Aethers mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130° gewonnen. Die rohe Säure wird von heisser Sodalösung aufgenommen und noch heiss durch Salzsäure gefällt, was wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes geboten ist, welches, wenn es einmal krystallinisch ausgeschieden, nur schwer durch Salzsäure zersetzt wird. Die Säure ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, vollkommen reinen, glänzenden Flitterchen.

0,2435 Grm. Subst. gaben 0,531 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,46
H_{13}	13	4,28	4,50
N	14	4,62	—
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Die Säure schmilzt bei 218°, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Cumol, völlig unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in siedendem Eisessig. Von Zinn und Salzsäure, ebenso von saurer Zinnchlorürlösung wird die Säure kaum angegriffen; Eisessig und Zinkstaub führen sie in die Amidoverbindung über, die so zersetzlich ist, dass sie nicht isolirt werden konnte. In kohlensauren Alkalien löst sich die Säure bei Siedehitze unter Bildung beständiger, farbloser Salze.

Das Natronsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen, von schwachem alkalischen, hinterher sehr kratzendem Geschmack.

I. 0,388 Grm. Salz verloren zwischen 100° und 120° = 0,055 Grm. an Gewicht = 14,30 % H_2O; bei höherer Temperatur blieb das Gewicht constant.

II. 0,168 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben 0,0315 Grm. Na_2SO_4 = 6,07 % Na.

Diese Werthe stimmen auf die Formel

$$C_2H_4\begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2Na \end{cases} + 3H_2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
$3H_2O$	14,22 %	14,30 %
Na	6,06 „	6,07 „

In der wässerigen Lösung des Natronsalzes werden durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ und $AgNO_3$ weisse, flockige Niederschläge erzeugt, die, mit Ausnahme der Barytverbindung, kaum löslich in siedendem Wasser sind. Das Barytsalz wird durch heisses Wasser leicht gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, flachen, lebhaft glänzenden Nadeln wieder aus. Das Silbersalz ist lichtbeständig.

Aethylenphenolparaoxybenzoësäureäther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Beim Erhitzen gleicher Moleküle des Bromäthylenphenyläthers, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_5\end{cases}$ [1]), und Kaliumparaoxybenzoësäureäthers in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler vollzieht sich innerhalb zehn Stunden eine Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

Nach stattgefundener Einwirkung wird die gelbe, alkoholische Flüssigkeit vom Bromkalium getrennt, beim Erkalten erfolgt die Ausscheidung farbloser glänzender Blättchen, die von der Mutterlauge abgepresst und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein gewonnen werden. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf obige Verbindung:

0,226 Grm. Subst. gaben 0,594 Grm. CO_2 und 0,1295 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	71,32	71,68
H_{18}	18	6,29	6,37
O_4	64	22,39	—
	286	100,00	

Dieser Aether krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, die geruch- und geschmacklos sind und bei 81° schmelzen. Durch alkoholische Kalilauge wird die Substanz leicht verseift, das entstehende Kalisalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird durch Salzsäure in die, in schneeweissen Flocken ausfallende Säure zersetzt.

Aethylenphenolparaoxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die aus dem im Vorigen beschriebenen Aether dargestellte Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen

[1]) A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 242.

atlasglänzenden, flachen langen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 196°.

0,217 Grm. Subst. gaben 0,554 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	69,76	69,60
H_{14}	14	5,42	5,60
O_4	64	24,82	—
	258	100,00	

Die Säure ist löslich in heissem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Chloroform und völlig unlöslich in Wasser. In wässerigen kohlensauren Alkalien wird sie bei Siedehitze leicht gelöst, die entstehenden farblosen Salze sind schwer löslich.

Das Natronsalz bildet farblose, perlglänzende, geschmacklose Blättchen, welche von kaltem Wasser wenig gelöst werden. Es enthält kein Krystallwasser.

0,3323 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0815 Grm. Na_2SO_4 = 7,92 % Na.

Für $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4CO_2Na \end{cases}$

Berechnet.	Gefunden.
Na = 8,20 %	7,92 %

In der heissen wässerigen Lösung des Natronsalzes werden durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ und $AgNO_3$ weisse, dicke, schwer lösliche Niederschläge gefällt.

Das in farblosen Schüppchen krystallisirende Kalisalz ist geschmacklos und sehr schwer löslich.

Eine Aethylenphenolorthooxybenzoësäure vermochte ich wegen der Unbeständigkeit des Kaliumsalicylsäureäthers nicht darzustellen.

Die Resultate der obigen Versuche sind in folgender Tabelle (S. 33 und 34) noch einmal kurz zusammengestellt worden.

Tabellarische Uebersicht der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verbindungen.

I.

Aus $C_2H_4Br_2$ mit 2 Mol. $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ONa\end{cases}$ entstehen die Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, die bei der Reduction die Basen $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ liefern.

Reagentien.	Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$,			Aethylendiorthoamidophenyläther.	Aethylendiparaamidophenyläther.	Aethylendimetaamidophenyläther.
	Diortho	Dipara	Dimeta			
	Gelbe Prism. Schmp. 163°	Gelbe Prism. Schmp. 143°	Gelbe Prism. Schmp. 139°	Röthl. rhomb. Täfelchen oder Blättchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 128°. (Liefert kein Anhydroprodukt.)	Röthl. feine Nadeln, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 168°—171°.	Röthl. schnell zerfallende, kurze Prismen; lösl. in Alkohol. Schmelzp. 135°. (Liefert kein Chrysoïdin.)
	unlösl. in Wasser, schwer lösl. in Alkohol.					
Verdünnte Säuren, warm.	—			Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung.
Conc. Schwefelsäure, kalt.	—			Blauschwarze Farbe.	Indigblaue Farbe.	Dunkelbraune Farbe.
Conc. Schwefelsäure, warm.	—			Schmutzigviolette Farbe.	Indigblaue Farbe.	Dunkelbraune Farbe.
Eisenchlorid.	—			Sepiabraune Farbe.	Kirschrothe Farbe.	Schwarzbraune Farbe.
Dichromsaures Kali u. conc. Salzsäure.	—			Krapprothe bis braunrothe Farbe.	Intensive blauviol. Farbe. (Bildung von Chinon.)	Schwarzbraune Farbe.
Braunstein und verd. Schwefelsäure.	—			—	Bildung von Chinon.	—

Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

2) Aus 1 Mol. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\Br\end{cases}$ und 1 Mol. Para-$C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases}$ entsteht der Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (para)}\end{cases}$.

	A. Derivate der Salicylsäure.		B. Derivate der Paraoxybenzoësäure.		
	I.	II.	I.	II.	III.
a.	Aethylenorthonitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$. Mikroskop. gelbl. Nädelchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. ca. 100°.	Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther. Fahlgelbe, dicke lange Nad., lösl. in Alkohol. Schmelzp. 81°.	Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther. Weinglb. glänz. Blätt., lösl. in Alkohol. Smp. 103°. Durch NH_3 in Orthonitranilin.	Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther. Weiss. volum. Nädelch. schwer lösl. in Alkohol. Smp. 131°. Durch NH_3 in Paranitranilin.	Aethylenphenol-Paraoxybenzoësäureäth., $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$. Weisse glänz. Blättchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 81°.
b.	Aethylenorthonitrophenol-Orthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$. Gelbl. weisse Nadeln, lösl. in Alkohol, schwer lösl. in Wasser. Smp. 142°—148°.	Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure. Farbl. glänz. Nadeln, lösl. in Alkohol, schwer lösl. in H_2O. Smp. 132°.	Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäure. Weisse, verfilzte glänz. Nadeln, schwer lösl. in Alkohol. Smp. 205°.	Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure. Gelbe Krystallfilter, schwer lösl. in Alkohol, unlösl. in Wasser. Schmelzp. 218°.	Aethylenphenol-Paraoxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4COOH\end{cases}$. Grosse atlasglänz. farbl. breite Nad., lösl. in Alkoh., unlösl. in Wass. Smp. 196°.
c.	Aethylenorthoamidophenol-Orthooxybenzoësäure. Bräunl. seidegl. Prismen, lösl. in Alkohol u. Aether. Schmelzp. 110°. HCl-Verb. graue Nädelchen. Schmelzp. 177°.	Amidosäure wurde nicht dargestellt.	Aethylenorthoamidophenol-Paraoxybenzoësäure. Röthl. breite glnz. Nad., lösl. in Alkohol, unlösl. in Aether. Smp. 185°. HCl-Vrb. lng. graue Nd.	Amidosäure konnte nicht isolirt werden.	—
d.	Salicylsäureverb. d. Oxyäthylenorthonitrophenyläth. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH\,.\,CO)\end{cases}$. Weingelbe Blättch., lösl. in Alkohol. Smp. 106°; durch Natronlauge zersetzbar.	Salicylsäureverb. des Oxyäthylenparanitrophenyläthers. Farbl. volum. Nädelch., schwer lösl. in Alkohol. Smp. 130°; durch Natronlauge zersetzbar.	Paraoxybenzoësäureverb. des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers wird nicht gebildet.	Paraoxybenzoësäureverb. des Oxyäthylenparanitrophenyläthers wird nicht gebildet.	—

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, Herrn Geh. Rath. Prof. Kolbe und Herrn Prof. Weddige, den herzlichsten Dank auszusprechen für die mir während meiner Studienzeit stets in so reichem Maasse gewährte Unterstützung.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1882.